

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

①1 N° de publication : **2 622 810**
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 14468**

⑤1 Int Cl⁴ : A 63 C 5/14; B 29 C 53/04, 67/20 // B 29 K
 75:00, 105:04; B 29 L 31:52.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 4 novembre 1988.

③0 Priorité : DE, 5 novembre 1987, n° P 37 37 524.5.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
 demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 12 mai 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
 rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : BAYER AKTIENGESELL-
 SCHAFT. — DE.

⑦2 Inventeur(s) : Ulrich Knipp; Otto Ganster; Dieter Ja-
 kob; Bruno Luckas.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé pour la fabrication de noyaux centraux de skis.

⑤7 L'invention concerne la fabrication de noyaux centraux de
 skis avec utilisation de mousses dures à groupes uréthannes
 et/ou isocyanurates dans des moules.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on
 chauffe à une température de plus de 160 °C une mousse
 dure, déformable à chaud, à groupes uréthannes et isocyanu-
 rates, qui présente une densité de plus de 100 kg/m³ et qui a
 été obtenue par réaction de polyisocyanates avec un mélange
 de polyéthers et polyesters de haut poids moléculaire présen-
 tant au moins deux groupes hydroxyles, ayant un indice d'OH
 mixte de plus de 400 avec un indice de plus de 125 en
 présence d'agents porogènes et éventuellement d'autres addi-
 tifs connus, et ensuite on les presse immédiatement pour le
 formage final dans des moules ayant une température superfi-
 cielle de moins de 50 °C.

FR 2 622 810 - A1

2622810

1

Les noyaux de skis sont habituellement fabriqués selon deux procédés :

05 1. Des lattes de bois en bois massif ou formées de lattes collées ensemble sont fraisées en noyaux. On peut ainsi obtenir certains effets par une combinaison appropriée des lattes à coller, mais la propriété de la matière (résistance à la pression) est constante dans le sens de la longueur, ce qui n'est pas souhaitable. La fabrication des lattes (production de rognures), le collage et le fraisage ultérieurs comportent des frais élevés. 10 Il faut mentionner que le long séchage nécessaire des bois est coûteux (stockage et séchage).

2. Un progrès de la production est le moussage de noyaux en mousses dures à peau intégrée en polyuréthannes (PUR). On distingue dans ce cas deux variantes : le moussage du noyau, où 15 l'agent de démoulage nécessaire doit ensuite être éliminé par meulage, avant que les stratifiés de couches de recouvrement soient collés avec le noyau par un procédé de pressage à chaud.

Le traitement par injection est l'autre variante de moussage de PUR. Dans ce cas, les stratifiés sont insérés dans le moule 20 à mousse et le mélange de mousse de réaction en PUR est injecté dans l'espace intermédiaire. Il en résulte le ski brut.

Les deux procédés à la mousse de PUR sont susceptibles d'améliorations, en particulier en ce qui concerne la réduction du poids volumique de la matière du noyau. Mais celui-ci a des limites 25 dans le procédé discontinu de moussage. En particulier, il n'est pas possible d'augmenter davantage avec ces noyaux de mousse homogènes la densité et par conséquent la rigidité dans le domaine des parois minces de ski, où ceci est souhaitable pour des raisons de contraintes. Il est donc souvent utile dans la technique 30 d'injection d'introduire dans le moule des garnitures d'éléments plus rigides.

Mais on peut surmonter selon l'invention les inconvénients décrits ci-dessus dans la fabrication de noyaux de skis. On y parvient en chauffant à une température de plus de 160°C une 35 mousse dure, déformable à chaud, à groupes uréthannes et à groupes isocyanurates, spéciale d'une densité de plus de 100 kg/m³ et en la

BEST AVAILABLE COPY

2622810

2

pressant ensuite dans un moule relativement froid (température superficielle de moins de 50°C).

05 Les mousses à alvéoles ouvertes ont ici un comportement particulièrement favorable, car celles-ci ne donnent lors du pressage qu'un faible bombement latéral et en outre la tendance des mousses pressées à la déformation à la chaleur est plus faible qu'avec les mousses à alvéoles fermées.

10 La mousse fabriquée de cette manière est ensuite collée solidement avec les stratifiés ou laminés dans le procédé de pressage à chaud. On utilise, pour l'adhérence entre la mousse et le stratifié fibre de verre/époxyde ou fibre de verre/polyester ou fibre de verre/polyuréthane ou avec les couches métalliques de recouvrement, des résines habituelles à base de résine EP ou de PUR, comme celles fabriquées par exemple par la Société Ciba-Geigy à
15 Bâle/Suisse, ou la Société Chemie Linz AG à Linz/Donau, Autriche.

La densité élevée souhaitable, et par conséquent la rigidité souhaitée, s'établit lors du pressage dans le domaine des faibles épaisseurs de parois.

20 Une variante du procédé selon l'invention est la fabrication continue d'un élément de sandwich par moussage du mélange de réaction moussable entre deux couches de recouvrement, par exemple les stratifiés de verre habituellement utilisés pour la fabrication des skis, sur une installation à double bande transporteuse, sciage ultérieur des éléments de sandwich à la largeur de ski nécessaire,
25 chauffage des éléments de sandwich non moulés à des températures de plus de 160°C et pressage final dans des moules relativement froids en ski final.

La technique à la double bande transporteuse pour la fabrication continue de plaques de mousse est décrite en détail, par exemple, dans Polyurethane Handbook, G. Oertel, Carl Hanser Verlag,
30 Munich 1985, p. 239 et suivantes. L'utilisation simultanée d'adhésifs est avantageuse pour assurer l'adhérence couche de recouvrement/mousse. Les couches de recouvrement, par exemple stratifiés de verre ou tôles métalliques, devraient être polies au
35 moins du côté de la mousse. La dernière étape est alors le cisailage du contour du ski.

BEST AVAILABLE COPY

2622810

3

Ce procédé continu pour la fabrication d'éléments de sandwich moulables à chaud est approprié, de préférence, pour la fabrication de skis de fond.

05 Une augmentation supplémentaire de la rigidité de la mousse de PUR, et par conséquent du noyau central de ski, est obtenue par l'utilisation simultanée de charges inorganiques et organiques ainsi que de produits fibreux, plus particulièrement des fibres courtes de verre.

10 L'invention a donc pour objet un procédé pour la fabrication de noyaux centraux de skis avec utilisation de mousses dures à groupes uréthannes et/ou isocyanurates dans des moules, caractérisé en ce que l'on chauffe à une température de plus de 160°C une mousse dure, déformable à chaud, à groupes uréthannes et isocyanurates, qui présente une densité de plus de
15 100 kg/m³ et qui a été obtenue par réaction de polyisocyanates avec un mélange de polyéthers et polyesters de haut poids moléculaire présentant au moins deux groupes hydroxyles, ayant un indice d'OH mixte de plus de 400 avec un indice de plus de 125 en présence d'agents porogènes et éventuellement d'autres additifs
20 connus, et ensuite on les presse immédiatement pour le formage final dans des moules ayant une température superficielle de moins de 50°C.

On préfère selon l'invention un procédé qui est caractérisé en ce que l'on fabrique par la technique connue de la
25 double bande transporteuse un sandwich constitué de la mousse et éventuellement de couches de recouvrement éventuellement polies ou enduites d'agents d'adhérence sur une face et, après chauffage à plus de 160°C, on le presse dans des moules d'une température superficielle de moins de 50°C.

30 La fabrication de mousses dures, déformables à chaud, à groupes uréthannes et/ou à groupes isocyanurates est connue en soi (par exemple DE-OS 26 07 380, EP-OS 239 906).

Pour la fabrication des mousses de polyuréthannes déformables à chaud, on utilise comme composants de départ :

35 1. Des polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques et hétérocycliques tels qu'ils sont décrits, par

2622810

4

exemple, par W. Siefken dans Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, p. 75 à 136, par exemple ceux de formule



05 dans laquelle

n représente un nombre de 2 à 4, de préférence 2 - 3, et

Q représente un reste d'hydrocarbure aliphatique en C_2-C_{18} , de préférence en C_6-C_{10} , un reste d'hydrocarbure cycloaliphatique en

10 C_4-C_{15} , de préférence en C_5-C_{10} , un reste d'hydrocarbure aromatique en C_6-C_{15} , de préférence en C_6-C_{13} , ou un reste d'hydrocarbure arylaliphatique en C_8-C_{15} , de préférence en C_8-C_{13} , par exemple les polyisocyanates qui sont décrits dans la DE-OS 28 32 253, p.10-11. On préfère particulièrement en général les polyiso-

15 cyanates facilement accessibles dans l'industrie, par exemple les 2,4- et 2,6-toluylènediisocyanates et les mélanges quelconques de ces isomères ("TDI"); les polyphénylpolyméthylènepolyisocyanates tels qu'ils sont fabriqués par condensation aniline-formaldéhyde suivie de phosgénation ("MDI brut") et les polyisocyanates à

20 nates, à groupes isocyanurates, à groupes urées ou à groupes biurets ("polyisocyanates modifiés"), en particulier les polyisocyanates modifiés qui dérivent du 2,4- et/ou du 2,6-toluylène-diisocyanates ou du 4,4'- et/ou du 2,4'-diphénylméthanediisocyanates.

25 2. D'autres composants de départ sont encore des mélanges de polyéthers et polyesters ayant au moins deux groupes hydroxyles, de poids moléculaire 400-10 000 avec un indice d'OH mixte de plus de 400. Ces polyéthers et polyesters sont connus pour la fabrication de polyuréthannes cellulaires et sont décrits, par exemple, dans

30 la DE-OS 28 32 253, p. 11-18.

3. On utilise comme agents porogènes l'eau et/ou des substances organiques volatiles.

4. On utilise éventuellement en même temps des additifs tels que

35 a) des composés ayant au moins 2 atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates et un poids moléculaire de 32 à

BEST AVAILABLE COPY

2622810

5

399. On entend par là des composés à groupes hydroxyles et/ou à groupes amino et/ou à groupes thiols et/ou à groupes carboxyles, de préférence des composés à groupes hydroxyles et/ou à groupes amino, qui servent d'agents d'allongement de chaînes ou d'agents réticulants. Ces composés présentent en général 2 à 8 atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates, de préférence 2 à 4. Des exemples de ces composés sont décrits dans la DE-OS 28 32 253, p. 19-20,

b) des catalyseurs de type connu en quantités allant jusqu'à 10% en poids, par rapport aux quantités des composants 2),

c) des additifs tensioactifs tels qu'émulsifiants et stabilisants de mousse,

d) des retardateurs de réaction, par exemple des substances à réaction acide telles que l'acide chlorhydrique ou des halogénures d'acides organiques, en outre des régulateurs de pores de type connu tels que paraffines ou alcools gras ou diméthylpolysiloxanes et en outre des pigments ou colorants et des ignifugeants de type connu, par exemple phosphate de tris-chloroéthyle, phosphate de tricrésyle, en outre des stabilisants contre les effets du vieillissement et des intempéries, des plastifiants et des substances fongistatiques et bactériostatiques ainsi que des charges telles que sulfate de baryum, terre d'infusoires, noir de fumée ou craie lavée.

Ces agents auxiliaires et additifs à utiliser en même temps éventuellement sont décrits, par exemple, dans la DE-OS 27 32 292, p. 21-24.

D'autres exemples d'additifs tensioactifs et de stabilisants de mousse ainsi que de régulateurs de pores, retardateurs de réaction, stabilisants, substances ignifugeantes, plastifiants, colorants et charges et substances fongistatiques et bactériostatiques à utiliser éventuellement en même temps selon l'invention, ainsi que des détails sur le mode d'utilisation et le mode d'action de ces additifs, sont indiqués dans Kunststoff-Handbuch, tome VII, publié par Vieweg et Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, par exemple p. 103-113.

BEST AVAILABLE COPY

2622810

6

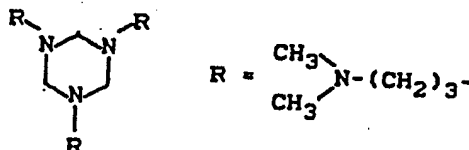
Les mousses à utiliser selon l'invention sont fabriquées par exemple de la manière suivante :

on fait réagir les composants de réaction selon le procédé connu en un stade, le procédé au prépolymère ou le procédé au semiprépolymère, en se servant souvent d'installations automatiques, par exemple celles décrites dans le brevet des
 05 EUA 27 64 565. Des détails sur les machines de transformation qui entrent également en ligne de compte selon l'invention, sont décrits en outre dans Kunststoff-Handbuch, tome VII, publié par
 10 Vieweg et Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, par exemple p. 121-205.

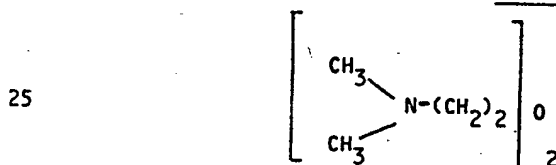
Exemples de mise en oeuvre

A. Matières premières utilisées dans la formation de polyol pour la fabrication de la mousse.

15 (1) Catalyseur amine (Polycat⁽⁸⁾ 41, fabricant : Abbott)



(2) Catalyseur amine (Catalyst A 1, fabricant : UCC)



(3) Huile de méthylsilicone (Silikonöl M 100, fabricant :
 Bayer AG)

30 (4) Polyéther-triol : PM 300 (indice d'OH 550)
 fabriqué par addition d'oxyde d'éthylène (EO) sur le triméthylolpropane.

(5) Ester mixte : indice d'OH 370

Ester mixte de :

0,7 mol d'anhydride phtalique

0,3 mol d'acide adipique

BEST AVAILABLE COPY

2622810

7

0,5 mol de triméthylolpropane

1,5 mol de diéthylèneglycol

B. Polyisocyanates utilisés pour la fabrication de la
mousse.

05 (1) Semiprépolymère à base d'un MDI brut (90% en poids de
produits binucléaires et 10% en poids de produits
polynucléaires) et d'un polypropylèneglycol d'indice
d'OH 500 (mg de KOH/g).

Teneur en NCO : 24,5%

10 Viscosité à 25°C : 550 mPa.s

(2) Semiprépolymère de tripropylèneglycol et de 4,4'-MDI.

Teneur en NCO : 23%

Viscosité à 25°C : 700 mPa.s

Exemple 1

15 1.1 Formule

Produit	Indice d'OH (mg de KOH/g)	Parties en poids (g)
20 Composant (4)	550	69
Composant (5)	370	16,7
Ethylèneglycol	1 806	11
Eau	-	1
Composant (1)	-	0,5
25 Composant (2)	-	0,5
Composant (3)	-	1
Acide phosphorique (à 85%)	-	0,3

30 Polyisocyanate (2) 343

Indice 150

Indice d'OH du mélange de polyols 640

1.2 Transformation en mousse

35 La transformation en bloc d'une hauteur de mousse
d'environ 12 cm s'effectue dans une machine à agitateur basse-
pression (selon Polyurethane Handbook, G. Oertel, Carl-Hanser-

BEST AVAILABLE COPY

2622810

8

Verlag, Munich 1985, p. 112, figure 4.5).

1.3 Propriétés de transformation et de la mousse

Durée d'induction (s) : 21

Durée de prise (s) : 45

05 Densité (mousse fraîche, kg/m^3) 179

Exemple 2

1.4 Formule

10	Produit	Indice d'OH (mg de KOH/g)	Parties en poids (g)
	Composant (4)	550	22
	Composant (5)	370	64
	Ethylèneglycol	1 806	11
15	Eau	-	1
	Composant (1)	-	0,5
	Composant (2)	-	0,5
	Composant (3)	-	1

20

Polyisocyanate (1)

284

Indice 150

Indice d'OH du mélange de polyols 556

1.5 Transformation en mousse

25

La transformation en bloc d'une hauteur de mousse d'environ 12 cm s'effectue sur une machine à agitateur basse-pression (selon Polyurethane Handbook, G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1985, p. 122, figure 4.5).

1.6 Propriétés de transformation et de la mousse

30

Durée d'induction (s) 22

Durée de prise (s) 44

Densité (mousse fraîche, kg/m^3) 154

La transformation en noyaux de skis des mousses fabriquées selon les exemples 1 à 3 s'effectue de la manière suivante :

EST AVAILABLE COPY

2622810

9

Les blocs de mousse sont découpés au moyen de scies à la largeur désirée du noyau de ski et à l'épaisseur maximale du noyau de ski.

05 Les lattes du type planches ainsi découpées sont amenées pendant environ 10 min à une température de 200°C, soit par application de radiateurs à infrarouge, soit par stockage dans une étuve ou un tunnel chauffant.

10 Les lattes chauffées à 200°C sont ensuite immédiatement placées dans un outil d'estampage et pressées sous une pression spécifique de 15 bar dans la forme à double coin souhaitée. La durée de pressage dans l'outil métallique à une température de l'outil de 25°C est de 1 à 3 min selon l'épaisseur maximale du noyau.

15 La transformation ultérieure des plaques de sandwich de mousse fabriquées sur une machine à double bande transporteuse s'effectue de la manière correspondante : Les lattes coupées à la largeur nécessaire sont chauffées à 200°C pendant environ 10 min et ensuite façonnées dans l'outil froid.

BEST AVAILABLE COPY

2622810

10

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la fabrication de noyaux centraux de skis avec utilisation de mousses dures à groupes uréthannes et/ou isocyanurates dans des moules, caractérisé en ce que l'on chauffe à une température de plus de 160°C une mousse dure, déformable à chaud, à groupes uréthannes et isocyanurates, qui présente une densité de plus de 100 kg/m³ et qui a été obtenue par réaction de polyisocyanates avec un mélange de polyéthers et polyesters de haut poids moléculaire présentant au moins deux groupes hydroxyles, ayant un indice d'OH mixte de plus de 400 avec un indice de plus de 125 en présence d'agents porogènes et éventuellement d'autres additifs connus, et ensuite on les presse immédiatement pour le formage final dans des moules ayant une température superficielle de moins de 50°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fabrique par la technique connue de la double bande transporteuse un sandwich constitué de la mousse et éventuellement de couches de recouvrement éventuellement polies ou enduites d'agents d'adhérence sur une face et, après chauffage à plus de 160°C, on le presse dans des moules d'une température superficielle de moins de 50°C.

BEST AVAILABLE COPY